

Title	脂肪族炭化水素の燃焼に関する分光學的研究
Author(s)	早川, 晃雄
Citation	物理化學の進歩 (1942), 16(6): 211-220
Issue Date	1942-11-30
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2433/46330">http://hdl.handle.net/2433/46330</a>
Right	
Type	Article
Textversion	publisher

## 紹 介

### 脂肪族炭化水素の燃焼に関する分光學的研究

早 川 晃 雄\*

#### 緒 言

##### 〔I〕 燃焼焰の發光スペクトル

(1) メタンの燐發焰

(2) その他の脂肪族炭化水素の燃焼焰

##### 〔II〕 Vaidya 帯の生成機構

(1) HCO 分子説

(2) フォルムアルデヒド ( $H_2CHO$ ) 分子説及び異性化フォルムアルデヒド ( $HC-OH$ ) 分子説

##### 〔III〕 脂肪族炭化水素と原子状態素との反應

## 緒 言

炭化水素の燃焼は酸化機構の究明、内燃機関内の反應過程の鮮明に依る機関の改良その他の重要な問題を含み、従つてこの方面の研究に就ては實に膨大なる集積がある。それにも拘らず今日に於ても燃焼の機構に關しては未だ分明ならざる點が多い。これは一は該問題の性質上その結果を左右する因子が餘りにも多くして是等を極く少數に限定し得ざる事にも起因するであらう。一般に燃焼の問題はその研究方法より見れば二つに分類される。

一は反應過程に於ける 化學分析をも含む 化學動力學的研究であつて、他は分光學的研究である。後者に於ては火焰の發光スペクトルがよく研究せられてゐる。スペクトルによる研究が燃焼反應を明にするのに有力な一方法である事は論を俟たぬ所であるが、然し分光學的研究のみに依つてその化學反應の全貌を知る事は出来ない。發光スペクトルの解析から推察された化學反應が問題の反應過程に於て 最重要な位置を占むるものとは斷言し得ないし、又逆に問題としてゐる 化學反應の過程に於て非常に重要な役割を果す反應がスペクトルに依つて常に明確に補捉されるとは限らないからである。然し吾々はスペクトルの解析から問題となつてゐる反應過程に於ける 一部の化學反應を推知し得るが故に分光學的研究法を化學動力學的研究と併用する事によつて燃焼反應の機構を一層明かにし得ると云へやう。

筆者は“加熱によるメタンの酸化反應”に就て既に紹介<sup>1)</sup>を試みたので、それと關聯して此處に脂肪族炭化水素の燃焼に關する分光學的研究の一端を紹介する。

### 〔I〕 燃焼焰の發光スペクトル

多くの研究者に依る實驗の結果を綜合すれば炭化水素(殊に脂肪性炭化水素に就て行はれた實驗が多い)燃焼焰の發光スペクトルは通常以下に述べるが如き特性を有する。

即ち燃焼焰の發光スペクトルに於ては 可視部より紫外部に亘つて次の四種の特徴ある發光帯が見られる。

(a) OH 帯: この發光帯の主なるものは  $\lambda\lambda$  3428, 3122, 3064, 2875, 2811, 及び 2608 Å に位置し、燃焼に依つて生じた OH 分子に依つて發光される。

(b) CH 帯: 之に屬するものは  $\lambda\lambda$  4317, 3888, 及び 3140 Å に現はれる。この發光帯も

\* 日立製作所中央研究所。

多くの研究に依り熟知のもので發光子 (emitter) はその名の示す如く CH 分子とせられてゐる。

この發光帶が他に比して強い時には燃焼焰は紫青色に見える。

(c)  $C_2$  帶(或は“スワン”帶): 今迄の研究に依て  $\lambda$  4737, 5165, 及び 5635 Å の三者が良く知られてゐる。このスペクトル帶の發光子は  $C_2$  分子で、この發光帶が他に比して強く出る様な條件に於ては燃焼焰は著しい緑色を呈する。

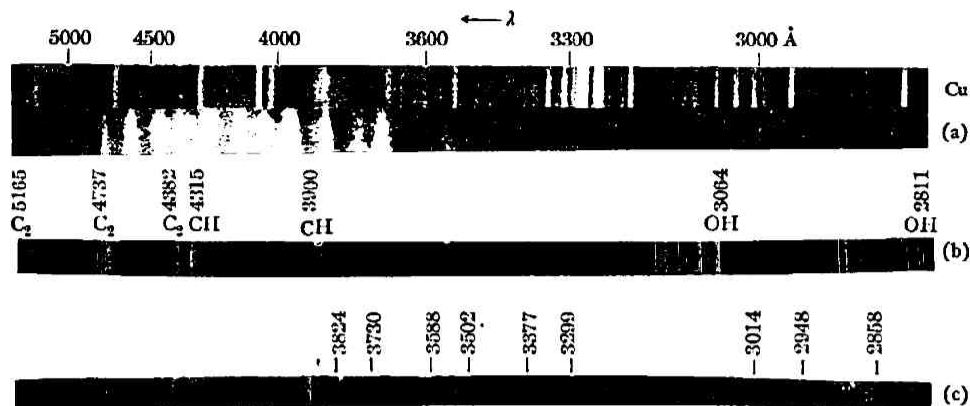
以上三種の發光帶は何れも良く研究せられた熟知のものであつて、その發光子の構造に就ても異論がない。然るに次に述べる“ethylene flame bands”に就ては種々の問題が提出せられてゐる。

(d) “Ethylene flame bands” 或は“Vaidya”帶: Vaidya<sup>2)</sup> は 1934年 Smithell 型火焰分離器を用ひ エチレン焰の發光スペクトルを詳細に觀測した結果 上記三種の特徴ある發光帶以外に、可視部より紫外部に互り(即ち約 4100~2500 Å)の範圍に於て相當強度の大な新しい分散帶スペクトル系を發見し、エチレン以外の脂肪族炭化水素の燃焼焰を研究して同様なスペクトル系が存在する事を確認した。第一表はエチレン焰に就て得られた結果を示す。こ

第1表 エチレン焰に於ける Vaidya 帶

波長 $\lambda$ (Å)	内部コーンに於ける強度	外部コーンに於ける強度	波数 $\nu$	級数の種類	波長 $\lambda$ (Å)	内部コーンに於ける強度	外部コーンに於ける強度	波数 $\nu$	級数の種類
4092.0	3	1	24431	$A_1$	3001.5	—	2	33307	$B_1$
3987.5	2	—	25071	$A_0$	2948.2	7	3	33909	$A_0$
3824.9	4	2	26137	$A_1$	2858.0	6	2	34979	$A_1$
3802.7	—	2	26290	$B_1$	2797.1	5	2	35741	$A_0$
3730.5	5	3	26798	$A_0$	2780.4	—	2	35955	(B)
3697.7	—	4	27036	$B_0$	2774.6	1	—	36031	$A_2$
3676.0	1	—	27196	$A_2$	2751.5	4	2	36333	$A'$
3635.6	3	1	27498	$A''$	2716.0	5	2	36808	$A_1$
3588.6	8	4	27858	$A_1$	2704.5	—	1	36964	$B_1$
3569.2	—	3	28010	$B_1$	2672.3	1	1	37410	
3539.9	2	—	28241	$A_3$	2658.8	4	3	37600	$A_0$
3502.7	8	4	28541	$A_0$	2640.5	1	—	37860	$A_2$
3472.5	0	5	28789	$B_0$	2618.0	3	—	38186	$A'$
3458.4	1	—	28907	$A_2$	2585.5	3	—	38666	$A'$
3417.4	3	1	29254	$A''$	2550.3	2	1	39199	(A)
3377.4	10	5	29600	$A_1$	2532.4	2	1	39476	$A_0$
3359.0	—	5	29762	$B_1$	2517.5	1	7	39710	$A_2$
3299.2	10	5	30302	$A_0$	2495.0	1	7	40063	$A_1$
3014.8	8	3	33160	$A_1$					

の newly 發見せられた發光帶は最初エチレンの燃焼焰に於て發見せられた爲に“ethylene flame bands”と呼ばれ、或は又發見者の名に因んで“Vaidya bands” (略して V 帶) とも稱せられる。而してこの“ethylene flame bands”は先に Emeléus<sup>3)</sup> がエーテルの冷卻焰 (Kalte Flamme, cool flame) の發光スペクトルに於て  $\lambda$  3300~3800 Å の間に見出した分散帶系と本



第 1 圖

- (a) エーテルの „Kalte Flamme“ (Emeletts).  
 (b) 普通の燃焼焰スペクトル.  
 (c) エチレン焰に於ける Vaidya 帯.

質的には同一であると考へられてゐる。第一圖はエーテル冷輝焰の發光スペクトル、通常の燃焼焰スペクトル並びにエチレン焰中の Vaidya 帯を示す。この Vaidya 帯が如何なる分子より發散されるかと云ふ、重要な問題に關してその後數多くの研究が發表せられたが、今日に至るも未だ定説を見ず大體次の三説に分れてゐる。

- (イ)  $\text{HCO}$  分子。  
 (ロ) フォルムアルデヒド ( $\text{H}\cdot\text{CHO}$ ) 分子、或は異性化 フォルムアルデヒド ( $\text{CH}\cdot\text{OH}$ ) 分子。  
 (ハ)  $\text{CH}_2$  分子、或は  $\text{CH}_x$  分子。

尙この Vaidya 帯の機構に就ては次章に於て論ずる。

上述四種の發光帯スペクトル以外に放電管中の  $\text{CO}$  の後發光 (after glow) のスペクトルに屢々見られるのと同じ分散スペクトル帯が可視部に見られ、Fowler 等<sup>9)</sup>の研究に依り  $\text{CO}$  と酸素との直接結合に依つて生成せられた  $\text{CO}_2$  分子の發散するものとされてゐる。又燃焼焰の反應系に窒素が存在する時には發光スペクトルの紫外部に熟知の  $\text{NO}$  の  $\gamma$  帯が屢々現はれる。尙又特殊な條件に於ては“炭素集合體 (carbon aggregates)”の連續スペクトルが見られこれは赤外部に於て最も強度が大きい。

#### (1) メタンの爆發燃焼焰

Lauer<sup>10)</sup> は石英反應管(全長 47 cm, 内徑 2 cm)を用ひ高壓放電に依てメタン—酸素、メタン—空氣の各燃焼焰の發光スペクトルを研究した。メタン試料としては次の三種が用ひられた。

- (a)  $\left\{ \begin{array}{ll} \text{CH}_4: & 88.75\% \\ \text{N}_2: & 6.00\% \\ \text{H}_2: & 4.85\% \\ \text{CO}: & 0.20\% \\ \text{O}_2: & 0.20\% \\ \text{C}_m\text{H}_n: & \text{痕跡なし} \\ \text{CO}_2: & \text{同上} \end{array} \right.$

(b) アルミニウムカーバイド ( $\text{Al}_4\text{C}_3$ ) に温水を作用せしめ、精製した純粹のメタン。

(c) 炭坑内の天然ガス。

又用いた酸素の組成は  $\text{O}_2$ : 99.5%,  $\text{N}_2$ : 0.5%であつた。彼の得た結果を第二表に示した。

第 2 表 メタン、酸素混合氣體の爆發焰の發光スペクトル

壓出壓力 (mm. Hg.)	150	150	270
露出時間 (分)	60	120	60
2811 Å	—	OH	OH
3064(強)	OH	OH	OH
3143	CH	CH	CH
3428	—	OH	OH
3471	—	OH	OH
3627	$\text{CH}_x$	$\text{CH}_x$	$\text{CH}_x$
3900	CH	CH	CH
4300(強)	CH	CH	CH
4737	CC	CC	CC
5165	CC	CC	CC
5635	CC	CC	CC

同様の實驗に依り石炭ガス及びアセチレン ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) の爆發焰に就て得られた結果とこれとを比較すれば次の諸點が注目される。

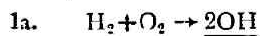
- (i) 石炭ガス—酸素焰の發光スペクトルに於ては  $\lambda$  3064 Å の OH 帶がメタン燃焼焰に於けると同様に存在するが石炭ガス—空氣焰の場合にはこの OH 帶が存在しない。
- (ii)  $\lambda$  3627 Å の位置に出る發光帶は  $\lambda$  3900 Å に出る CH 帶に似てゐてメタンの爆發焰の時強く出る。Lauer はこれを  $\text{CH}_x$  分子に依る發光帶と考へたのであるが既述 Vaidya<sup>2)</sup> の研究に依れば  $\lambda$  3635 Å にも “ethylene flame bands” が存在する事が知られてゐるのでこの發光帶も  $\text{CH}_x$  帶でなく Vaidya 帶に屬するものであるかも知れない。

更に Lauer は  $\text{CH}_4/\text{O}_2$ : 1.85~1.66 の範圍に於ける反應生成物の分析と發光スペクトルによる解析から以下の如き反應を推察した。(以下の反應に於て=を施したのはスペクトルに出て來るものを示し、—は分析に依て確められた反應生成物を表す。)

- 1)  $2\text{CH}_4 \rightarrow 2\text{CH} + 3\text{H}_2$
- 2)  $2\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2 + 4\text{H}_2$
- 3)  $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_2 + \text{H}_2$
- 4)  $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}$
- 5)  $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH} + 3\text{H}$

但し 4) の反應は熱力學的根據よりすれば起り得ない故考慮外に置いてよい。又是等の反應生成物と酸素間の反應を考慮に入れると

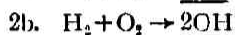
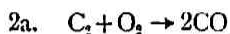
- 1) 式に對して次の反應を想像し得る。



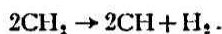


尙爆發焰の外部コーン (Ausserkegel) に於ては OII 帯のみが通常見られる故 (1a.) の反應は主として外部コーンに於て優勢と思はれ, (1b.) (1c.) の兩反應は燃焼焰の内部コーン (Innerkegel) と中間瓦斯 (Zwischengas) との境界に於て CH 帯が消失し OII 帯及び CO の連続スペクトルのみが現はれる事實より支持される。

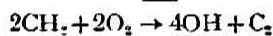
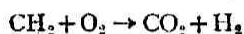
又 2) 式に對しては同様に次の反應が考へられる。



更に 3) に對しては次の如く分解に依て 1) の反應に回歸する反應を考へ得る。



又  $\text{CH}_2$  と酸素との直接結合は熱力學的根據より次の反應を除いては考へられない。



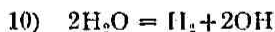
然し斯様な反應の起り得る條件の下では CH 帯の發光が優勢である事より見ると上記の二反應の起りうる可能性は少いと思はれる。更に又内部コーンと中間瓦斯との境界に於ては CH 帯も  $\text{C}_2$  帯も消失して終ふ事實より見てこの境界に於ては次の反應が考へられる。



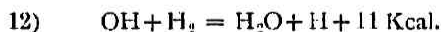
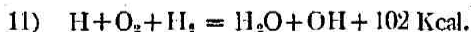
高温に於ては  $\text{CO}_2$  及び  $\text{H}_2\text{O}$  が多量に生成されると想像し得るが之は次の反應に依るものと思はれる。



Bonhöffer 等<sup>6)</sup>に依れば斯くして生じた加熱水蒸氣は安定に存在し得ずして次の分解を起す。



又 5) 及び 8) 式により生成を想像せられた 水素原子は Haber<sup>7)</sup> の說に従つて次の反應を起すと思はれる。



又 Bell<sup>8)</sup> は高压 (常压より 30 氣壓迄) に於て, 初壓及び氣體組成を廣く變へた場合の分析並に發光スペクトルに依る研究よりメタン, 酸素混合氣體の爆發に關して次の結論を得た。

(i) メタン, 酸素混合氣體の燃焼生成物は  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  であつてこの  $\text{H}_2\text{O}$  は水素の直接酸化に依るものではない。

(ii) 反應系を急冷するとメタンの爆發反應に依つて  $\text{CH}_3\text{OH}$  及び  $\text{CH}_2\text{O}$  が遊離された。

(iii) メタン、酸素混合氣體の發光スペクトルより次の結果を得た。

(イ) 初壓を大にすれば OH 帶の強さが減する。

(ロ) 又  $\text{CH}_4/\text{O}_2$  の値を大にすれば OH 帶の強度は却て小になる。

(2) その他の脂肪族炭化水素の爆發燃焼焰

Lauer<sup>5)</sup> はメタン以外に石炭ガス、坑内ガス、アセチレン等の爆發燃焼焰の發光スペクトルを研究した。彼がアセチレン(純度99%, 殘部は窒素及び酸素よりなる)に就て得た結果を第三表に擧げた。

第3表 アセチレン、酸素混合氣體の燃焼焰

酸素+Zone 時 間 ( )	$\text{CH}_4$ 内部コーン 60	$\text{C}_2\text{H}_2$ 内部コーン 5'	$\text{C}_2\text{H}_2$ 中間瓦斯 5'	$\text{C}_2\text{H}_2$ 外部コーン 15'
2811 Å	OH	OH	OH	OH
3064	OH	OH	OH	OH
3143	CH	CH	—	—
3359	—	$\text{NH}_3$	$\text{NH}_3$	—
3428/71	OH, OH	—, —	—, —	OH, OH
3591	—	CN	CN	—
3627	$\text{CH}_2$	—	—	—
3884	—	—	CC	CC
3900	CH	CH	—	—
4300	CH	CH	CH	—
4737	CC	CC	CC	—
5165	CC	CC	CC	—
5635	CC	CC	CC	—

その結果の中次の點が注目し値する。

(i) 露出時間が短い場合にはアセチレン、酸素爆發焰ではメタン、酸素混合氣體の場合に比して OH 發光が弱い。

(ii) 中間瓦斯中に於けるメタンの燃焼に於ては CH 帶は存在しないが、アセチレンの場合では  $\lambda 4300 \text{ Å}$  に CH 帶が常に存在する。

又 Smith<sup>9)</sup> はエチレン—空氣、エチレン—酸素、プロパン—空氣の各種混合氣體に就て、その氣體組成及び壓力を廣範圍に互つて變化せしめた場合に於ける爆發燃焼焰の發光スペクトル及び反應生成物の分析を行つた。ガラス製反應管に於けるエチレン—空氣系爆發焰の發光スペクトルは以下の如く要約される。例へば壓力を一定 (600 mm. Hg.) に保ち氣體組成を變へた場合には

(i) エチレンが少量で 3~4% に於ては焰は青色を呈しスペクトルでは OH, CH, 及び Vaidya 帶 (V) は共に強く、 $\text{C}_2$  發光帶は存在しない。

(ii) エチレン量を  $\text{C}_2\text{H}_4:3\text{O}_2$  位迄増加すれば焰は紫色となり OH, CH 帶は共に強く、 $\text{C}_2$  及び Vaidya 發光帶は共に適當の強さを保ち燃焼焰の傳播速度は大となる。

(iii) 更にエチレンの量を増加すれば焰は美しい綠色を呈し、スペクトルに於ては OH, CH 帶は夫々非常に強く、又  $\text{C}_2$  帶も非常に強くなつてその爲に焰が濃い綠色となる。然し V 帶は比較的弱い。この領域の焰は先に Townsend 等<sup>10)</sup> がエチル・エーテ

ル中に見出した "green flame" と呼ばれるものである。

- (iv) エチレンの量を 12.1% 位迄増せば焰はその先頭が青色、尾部が黄色で煙つた如くなり、遂に炭素が器壁面に沈着し始める。發光帶に於ては OH, CH 帶は共に弱く、 $C_2$ , V 帶は何れも消失し炭素聚合體の連續スペクトルが強くなり現はれるに至る。
- (v) 更にエチレンを増加すれば發火域の限界に近づき連續スペクトルのみが見られ、OH, CH,  $C_2$ , Vaidya の各發光帶は共に消失する。

尙同研究者はエチレン-酸素混合氣體を金屬製 (ニッケル鋼) 容器内で爆發せしめ、その發光スペクトルを研究した。以下にその結果を要約する。

(イ) 低壓に於ける爆發焰。

- (i) 爆發は相當激烈である。
- (ii) スペクトルに於ける發光帶の強度變化はエチレン-空氣の場合とよく似てゐるが、エチレン濃度が小さく爆發限界に近い比較的狭い範圍内に於てのみ Vaidya 發光帶が現はれる。
- (iii)  $C_2$  帶はエチレンの濃度が 8% より少い時には存在しないがエチレン濃度の増大と共にその強度を増し、44%  $C_2H_4$  の濃度に於て突然  $C_2$  帶は消失し "炭素聚合體" が優勢となる。但しこの場合に於ても OH 及び CH 帶は微弱ながら存在する。

(ロ) 比較的高壓 (2氣壓迄) に於ける發光スペクトル。

- (i) 初壓 30 cm.Hg. 以上に於ける燃燒焰の發光スペクトルは低壓の場合とは大に異り、エチレン濃度の大きな所を除いて一般に強い連續スペクトルが紫色部より紫外部迄擴り、その強度は紫色部の最大である。而してこの上に OH 帶が重疊し CH,  $C_2$  及び Vaidya 帶は存在しない。
- (ii) エチレン濃度が 50% を超へると強い "炭素聚合體" が現はれるに過ぎず、エチレン濃度が 40% 位に減少すれば "Violet" 連續スペクトルが見られ、OH 帶が微に存在してゐる。更にエチレン濃度が 20% 位に減少すると初壓が約 2 氣壓の場合には OH 帶が吸収せられて終ふ。エチレン濃度を更に減少して 10% 位にすれば連續スペクトルが再び強く現はれ始め OH 帶は初壓を高くすると明かに吸収せられて終ふ。

Rassweiler 等<sup>(11)</sup>に依れば Otto cycle engine 内の燃燒焰面の發光スペクトルに於て通常の場合には  $C_2$ , CH 帶は共に強く出るが、ノッキングが起つた時にはその部分の發光スペクトルでは是等の發光帶の強度が非常に弱くなる事を認めた。又比較的高級な脂肪族炭化水素に關しては宮西氏<sup>(12)</sup>その他多くの研究があるが省略する。

## [ II ] Vaidya 帶の生成機構

既に述べた如く Vaidya 帶の生成機構に關しては今日に至るも定説なく、その發光子 (emitter) としては大體次の三説がある。

(1) HCO 分子。

(2) フォルムアルデヒド ( $CH_2O$ ) 分子、或は異性化フォルムアルデヒド ( $CH-OH$ ) 分子。



(3)  $\text{CH}_2$  分子或は  $\text{CH}_x$  分子.

この中 (3) に挙げた説は根拠が非常に薄弱であつて考慮に入れない事とする.

(1)  $\text{HCO}$  分子説

Vaidya<sup>29</sup> はエチレン焰の發光スペクトルより Vaidya 帯に關して次の結果を得た.

- (i) Vaidya 帯は  $\text{C}_2$ ,  $\text{CH}$ ,  $\text{OH}$  及び  $\text{CO}$  のスペクトル帯とはあまり類似してゐない.
- (ii) Henri 等<sup>13)</sup> に依る フォルムアルデヒドの紫外部に於ける 吸収帯ともあまり類似してゐない.
- (iii) 又既述第一表より見る如く Vaidya 帯は數種の波數よりなり. 表中  $\Lambda_0$ — $\Lambda_3$  種に對しては次式が成立する.

$$\nu = 45255 + (1072 \nu' - 6 \nu'^2) - (1960 \nu'' - 11.4 \nu''^2)$$

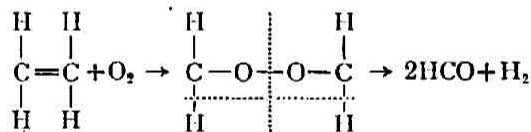
但し  $\nu$  は波數,  $\nu'$ ,  $\nu''$  は任意常數を表す.

又良く知られた  $\text{NO}$  の  $\beta$  帯では

$$\nu = \left. \begin{array}{l} 45394.6 \\ 45485.0 \end{array} \right\} + (1029 \nu' - 7.5 \nu'^2) - (1889 \nu'' - 13.96 \nu''^2)$$

である故 Vaidya 帯はこれと類似の構造を有するものと想像される.

是等の事實より Vaidya 及び Fowler は Vaidya 帯の發光子を  $\text{HCO}$  分子なりとし, 次の如き過酸化説(或は過酸化物説)を主張した.



尙 Vaidya 帯の發光子を  $\text{HCO}$  分子とする説は Frankenberg<sup>14)</sup>, Harteck 等<sup>15)</sup> に依て支持せられた.

(2) フォルムアルデヒド ( $\text{H}_2\text{CO}$ ) 分子説及び異性化フォルムアルデヒド ( $\text{HC}-\text{OH}$ ) 分子説

アルデヒド殊にフォルムアルデヒド分子が脂肪族炭化水素の燃焼過程に於て重要な役割を爲す事は既に多くの研究者の報告する所である. Henri 等<sup>13)</sup> や Uebelohde<sup>16)</sup> 等はフォルムアルデヒドの吸収スペクトルを研究したが燃焼焰に於ける Vaidya 發光帯とあまり類似した所はなかつた. 又 Kondratjew<sup>17)</sup> はフォルムアルデヒドの吸収スペクトルと既述 Emeléus のエーテル冷輝焰の發光帯とを比較した. 更に Herzberg 等<sup>18)</sup> は炭素弧光による勵起法によつてフォルムアルデヒドの發光スペクトルを研究した. Emeléus は帶頭値を取り, Herzberg 等は發光帯の中央部の値を取つたので Kondratjen<sup>19)</sup> は Herzberg 等の場合の値を帶頭値に直して兩者を比較した. 第四表はその結果を示す.

同表より見れば兩者の値はよく一致してゐる. Kondratjen はこの結果より Vaidya 帯の發光子をフォルムアルデヒド分子と考へたのであるが前にも述べた如く Henri 等<sup>13)</sup> によるフォルムアルデヒドの吸収スペクトルは Vaidya 帯とあまり類似してゐないのでこの説も決定的ではない.

第4表 エーテル冷輝焰の發光帶とフォルムアルデヒドの發光スペクトル帶 (波長 Å)

エーテルの冷輝焰		フォルムアルデヒド の發光スペクトル
帶頭値 (Emeléus)	帶の中央値	帶の中央値 (Herzberg 及び Franz)
— 強度	— 強度	強度
4930 (1)	4950 (1)	5107 (0.5)
4785 (3)	4825 (3)	4942 (0.5)
4675 (5)	4717 (5)	4821 (1)
4550 (7)	4574 (7)	4707.1 (2)
4425 (7)	4455 (7)	4566.8 (4)
4345 (7)	4362 (7)	4447.6 (4)
4210 (8)	4250 (8)	4359.9 (5)
4115 (8)	4135 (8)	4242.8 (7)
4040 (5)	4055 (5)	4129.2 (8)
3940 (9)	3964 (9)	4053.3 (5)
3840 (8)	3868 (8)	3959.6 (9)
3745 (3)	3770 (3)	3855.5 (6)
3670 (8)	3710 (8)	3767 (1)
3520 (4)	3554 (4)	3706.3 (3)
3385 (2)	—	—

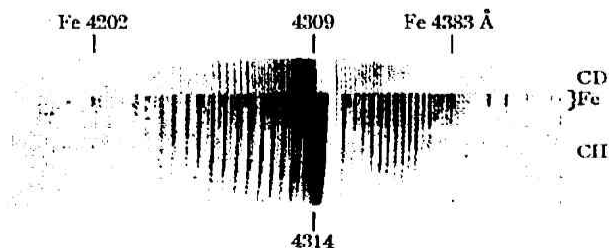
又 Smith<sup>9)</sup> はエチレン及びプロパンの燃焼焰を研究して次の結果を得た。

- (i) Vaidya 帶は混合氣體の酸素濃度の變化と共に變化する故發光子は酸素を含んだ分子と想像される。
- (ii) 炭化水素の濃度が小で CH 及び OH 帶が發光スペクトルに現はれる所でこの帶の強度は最大となる。

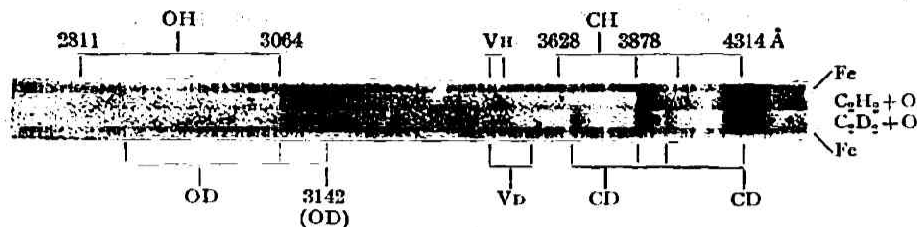
彼はこの結果より Vaidya 帶の發光子を異性化フォルムアルデヒド (HC—OH) 分子と考へた。

### 〔III〕 脂肪族炭化水素と原子狀酸素との反應

Harteck 等<sup>10)</sup> は低級脂肪族炭化水素と原子狀酸素との燃焼を研究した所 氣體壓力數耗水銀柱、加熱溫度は室溫～200°C 位に於て通常の燃焼焰とは大にその實驗條件を異にするにも拘はらずその發光スペクトルは通常の燃焼焰と同様に OH, CH, 及び C<sub>2</sub> 發光帶を得た。その後同研究者と Vaidya との協同研究、及び Geib 等<sup>20)</sup>の研究に依つて Vaidya 發光帶も發見せられ、通常の高溫燃焼焰と同様の結果を得た。尙是等の研究を綜合するに脂肪族炭化水素と酸素



第2圖 4300 Å に於ける CD 及び CH 帶

第3圖 Vaidya 帯 ( $V_H$  及び  $V_D$ )

原子との反応性は 水素原子と脂肪族炭化水素との 反応と同様の傾向を示し、メタンは最も反応し難いが、ペンタン及びヘキサンは反応し易く、ベンゼン及びアセチレンは更に反応し易い。又主反応生成物は  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ , 及び  $H_2$  である。

更に Geib<sup>21)</sup> はアセチレン及び重アセチレンと原子状酸素との焰の発光スペクトルを研究し  $OH$ ,  $CH$  及び Vaidya 帯が  $C_2H_2$  と  $C_2D_2$  の場合に於ては明瞭に位置のずれを生ずる事を発見し、Vaidya 帯の発光子がその分子中に水素原子を含む事を明かにした。第二圖、第三圖はその結果を示す。

## 引用文献

- 1) 早川: 物化の進歩(紹介), 16, 163 (1942).
- 2) W. M. Vaidya: *Proc. Roy. Soc.*, 147, 513 (1934).
- 3) H. J. Emeléus: *J. Chem. Soc.*, 2948 (1926); 1733 (1929).
- 4) A. Fowler and A. G. Gaydon: *Proc. Roy. Soc.*, 142, 362 (1933).
- 5) F. J. Lauer: *Z. Physik*, 82, 179 (1933).
- 6) K. F. Bonhoeffer u. H. Reichardt: *Z. phys. Chem.*, A 129, 75 (1928).
- 7) F. Haber: *Z. phys. Chem.*, A 68, 726 (1910).
- 8) J. Bell: *Proc. Roy. Soc.*, 158, 429 (1937).
- 9) E. C. W. Smith: *Proc. Roy. Soc.*, A 174, 110 (1940).
- 10) E. T. A. Townsend and E. A. C. Chamberlain: *Proc. Roy. Soc.*, 158, 415 (1937).
- 11) Rassweiler and Withrow: *Ind. Eng. Chem.*, 24, 528 (1932).
- 12) 宮西: 日本學術協會報告, 16, 38 (1941).
- 13) V. Henri and S. A. Schon: *Z. Physik*, 49, 781 (1928).
- 14) Frankenberger: *Z. Elektrochem.*, 36, 757 (1930).
- 15) P. Hartek u. W. Growth: *Z. Elektrochem.*, 44, 621 (1938).
- 16) A. R. Uebelohde: *Proc. Roy. Soc.*, 152, 354, 378 (1935).
- 17) V. Kondratjew: *Z. Physik*, 63, 322 (1930).
- 18) G. Herzberg u. K. Franz: *Z. Physik*, 76, 720 (1932).
- 19) P. Hartek u. V. Kopsch: *Z. phys. Chem.*, 12, 327 (1931).
- 20) K. H. Geib u. P. Hartek: *Ber.*, 66, 1815 (1933).
- 21) K. H. Geib: *Z. Elektrochem.*, 47, 275 (1941).